

## ОТРИМАННЯ ЗАРЯДЖЕНИХ БАКТЕРИЦИДНИХ ПОЛІАМІДНИХ МЕМБРАН

*Розроблено метод одержання заряджених бактерицидних поліамідних мембран шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти на їхній поверхні та адсорбції бактерицидних препаратів – полігексаметиленгуанідинхлориду і катіоноактивної біанкерної поверхнево-активної речовини. Встановлено оптимальні умови прищеплення акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран та іммобілізації бактерицидних препаратів. Вивчено транспортні та бактерицидні властивості модифікованих мембран.*

**Ключові слова:** мембрани, фотоініційована прищеплена полімеризація, адсорбція, бактерицидні препарати.

### Вступ

Високоєфективні й екологічно чисті мембранні технології сьогодні відіграють провідну роль при обробці води у харчовій та фармацевтичній промисловості при очищенні та концентруванні різних технологічних розчинів. Розвиток цих технологій потребує створення нових функціональних мембран із добрими транспортними і розділювальними характеристиками на основі різних класів полімерів.

Поряд із найбільш поширеними ацетатцелюлозними мембранами дедалі більшу увагу дослідників привертають поліамідні мембрани, які мають комплекс цінних властивостей. Поліаміди мають підвищену хімічну стійкість до дії лугів і мінеральних кислот, вони здатні до експлуатації межах рН 2–12 та витримують досить високі температури (до 400 К). Однак на відміну від ацетатцелюлозних мембран, поліамідні мають помітно нижчу водопроникність.

Модифікування поліамідних мембран за рахунок прищеплення функціональних мономерів із гідрофільними групами (наприклад, –ОН або –COOH) сприяє значному підвищенню їх водопроникності, відкриває шлях до подальшої функціоналізації та іммобілізації бактерицидних та заряджених сполук [1, 2]. Одним з найбільш зручних і ефективних способів хімічної модифікації поверхні мембран є УФ-ініційована прищеплена полімеризація мономерів, що містять полярні функціональні групи. Основними перевагами цього способу є: легкість утворення макрорадикалів на поверхні мембран; значний ступінь прищеплення мономера, що легко регулюється; простота і енергетична вигідність [3].

Метою нашого дослідження є розробка методів хімічної модифікації ультрафільтраційних поліамідних мембран шляхом фотоініційованої

прищепленої полімеризації акрилової кислоти на їх поверхні та адсорбції бактерицидних препаратів – полігексаметиленгуанідинхлориду і катіоноактивної біанкерної поверхнево-активної речовини та дослідження функціональних характеристик модифікованих мембран.

### Матеріали досліджень

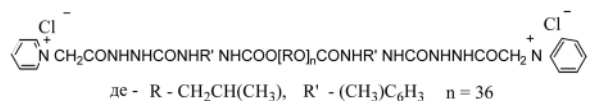
Було використано ультрафільтраційні поліамідні мембрани, одержані авторами методом інверсії фаз із мурашинокислих розчинів поліаміду ПА-6 за раніше розробленою методикою [4].

Функціональним мономером для прищепленої радикальної полімеризації на поверхні поліамідних мембран була акрилова кислота ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ), яку перед використанням очищали вакуумною перегонкою від інгібіторів полімеризації. УФ-ініціювання прищепленої полімеризації акрилової кислоти проводили за наявності фотоініціатора – бензофенону.

Для адсорбції на поверхні поліамідних мембран використовували такі бактерицидні препарати:

*Полігексаметиленгуанідинхлорид* ( $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl}$ ):  
Густина – 0,655 г/см<sup>3</sup>; відносна молекулярна маса – 86,18; температура кипіння – 341,64 К.

*Катіоноактивний олігомер блочної будови K-2002 з катіонними піридиніхлоридними групами –  $\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5(\text{Cl}^-)$ :*



ММ олігомера або його ланки – 2868; вміст іоногенних груп – 8,22 %.

Продуктивність поліамідних мембран за водою визначали за методикою, описаною авторами в статті [4].

## Методики дослідження

### Методика визначення $\zeta$ -потенціалу мембрани

Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). Вимірювання  $\zeta$ -потенціалу проводили відносно розчину KCl концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  М.

### Методика проведення фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти на поверхні поліамідних мембран

Досліджувані поліамідні мембрани модифікували шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти на поверхні поліамідних мембран. Для цього використовували кварцовий фотохімічний реактор, обладнаний УФ (ртутною) лампою з максимальною емісією при  $\lambda = 254$  нм і енергією випромінювання  $16$  Вт/см<sup>2</sup>. Відстань між джерелом випромінювання і мембраною дорівнювала  $30$  см. Через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря, що є інгібітором радикальної полімеризації завдяки своїй бірадикальній природі. Мембрану витримували в  $20$  мл  $1$  %-го спиртового розчину ініціатора – бензофенону протягом  $10$  хв. Далі поліамідні мембрани модифікували шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти з концентрацією від  $1$  % до  $3$  % (мас.) протягом  $5$ – $15$  хв при температурі  $20$ – $25$  °С в атмосфері аргону. Після закінчення прищепленої полімеризації поліамідні мембрани відмивали бідистильованою водою від залишків мономера і гомополімера протягом  $5$  год.

### Методика поверхневого модифікування поліамідних мембран катіоноактивними біанкерними сполуками

Для адсорбції біанкерних сполук зразки поліамідних мембран (сформованих методом інверсії фаз) площею  $2,64 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup> витримували у водно-спиртових розчинах біанкерних сполук із початковими концентраціями  $0,1$ ;  $0,5$ ; та  $1$  %. Тривалість адсорбції змінювали в межах від  $5$  хв до  $4$  год, використовували об'єм модифікувального розчину біанкерних сполук –  $20$  см<sup>3</sup>. Через певні проміжки часу впродовж адсорбційного модифікування мембрани виймали з розчину біанкерних сполук, промивали дистильованою водою і досліджували їх селективність із затримування іонів  $\text{Ca}^{2+}$  із  $0,01$  М розчину  $\text{CaCl}_2$ , вимірюючи електропровідність розчину до і після адсорбції з використанням кондуктометра HI 9032 (HANNA INSTRUMENTS).

За зміною продуктивності, селективності та величини  $\zeta$ -потенціалу модифікованих поліамід-

них мембран оцінювали ступінь адсорбції БАС з  $0,1$ ;  $0,5$  та  $1$  %-х розчинів.

### Методика визначення бактерицидних властивостей модифікованих поліамідних мембран

Для дослідження бактерицидної активності модифікованих поліамідних мембран щодо грам-негативних бактерій використовували штами бактерій Української колекції мікроорганізмів (УКМ) *Escherichia coli*.

Бактерицидну активність модифікованих мембран визначали суспензійним методом – фільтруванням суспензії культури бактерії в  $0,056$  % фізіологічному розчині крізь досліджувану мембрану. Фільтрування проводили в установці непротокового типу при перемішуванні суспензії об'ємом  $0,1$  дм<sup>3</sup> і площею мембрани  $26,4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Робочий тиск становив  $0,15$ – $0,2$  МПа. Робоча температура –  $293$  К. Культуру вирощували на середовищі МПА (*Serva*) та вносили у фізіологічний розчин концентрацією близько  $10^6$  клітин/дм<sup>3</sup>. Цю суспензію фільтрували крізь досліджувану мембрану до сухого залишку. Контролем була мембрана, немодифікована бактерицидними речовинами. Після фільтрування мембрану інкубували на середовищі Ендо при  $310$  К протягом однієї доби. Бактерицидну активність визначали як відсоток колонієутворювальних одиниць (КУО/см<sup>3</sup>) на модифікованій мембрані від початкової (контролю).

Ефективність бактерицидної дії сполук визначали за кількістю клітин, що вижили, розраховуючи їх життєздатність за формулою:

$$C = \lg N/N_{ik},$$

де  $N_t$  – кількість бактерій, що вижили після дезінфектанту;  $N_{ik}$  – кількість бактерій у контролі за той самий проміжок часу. Ефективність препаратів оцінювали за шкалою, наведеною в табл. 1.

Таблиця 1. Шкала оцінювання ефективності препаратів

Значення $C(\lg N/N_{ik})$ , КУО/см <sup>3</sup>	Кількість клітин, що загинули, %
від -2,0 до -2,9	99,0
від -3,0 до -3,9	99,5
від -4,0 до -4,9	99,99
від -5,0 до -5,9	99,999
від -6,0 та більше	>99,999

## Результати та їх обговорення

Головними критеріями, що зумовлюють тривалу ефективну роботу мембран, вважають розподіл пор за розмірами, гідрофобність/гідрофільність поверхні, поверхневий заряд мембра-

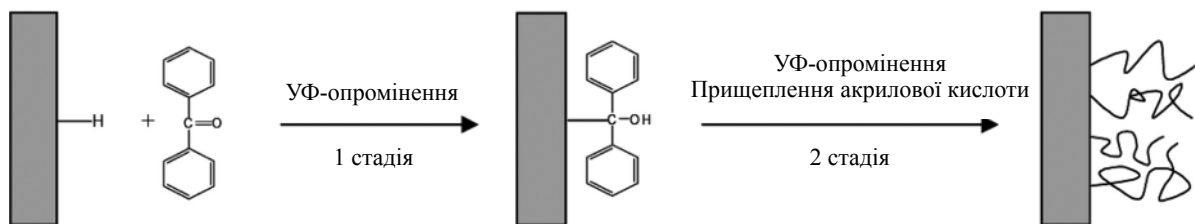


Рис. 1. Схема фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти до поверхні мембрани

ни, густоту функціональних груп на поверхні мембрани [5]. Для зменшення забруднення мембран під час експлуатації їх поверхня повинна бути максимально гідрофільною. Міцний зв'язок гідрофільних центрів на поверхні мембрани з молекулами води та утворення тонкого шару «зв'язаної» води [6] перешкоджають взаємодії інших частинок або молекул (особливо гідрофобних) з поверхнею мембрани, що захищає її від забруднення в процесі експлуатації.

*Модифікування поліамідних мембран шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти*

Дія окисників на поліамідні мембрани пов'язана з рухомістю гідрогену, що відкриває шлях для модифікації їх поверхні функціональними мономерами. Нами було вивчено закономірності фотоініційованої радикальної полімеризації акрилової кислоти на поверхні поліамідних мембран.

Радикальна полімеризація відбувалась за такими стадіями: ініціювання, зростання ланцюга, обрив ланцюга. Схема УФ-ініційованого прищеплення акрилової кислоти на поверхні поліамідної мембрани наведена на рис. 1. Спочатку проводили сорбцію фотоініціатора бензофенону на поверхні мембрани. Після цього здійснювали УФ-опромінення поверхні мембран для створення макроініціаторів на її поверхні.

Найважливішими факторами, що впливають на ступінь прищеплення функціональних мономерів до поверхні мембран при фотоініціюванні в присутності фото ініціатора, є його концентрація, тривалість опромінення, концентрація мономера та тривалість полімеризації.

Досліджено вплив тривалості УФ-опромінення поліамідних мембран, поверхня яких містила адсорбований фотоініціатор-бензофенон з 1 %-го спиртового розчину, на ступінь прищеплення акрилової кислоти. Оцінкою ступеня прищеплення акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран була зміна водопроникності та  $\zeta$ -потенціалу поверхні модифікованих поліамідних мембран порівняно з їх початковими характеристиками.

Як видно із графічних залежностей цих характеристик (рис. 2, 3), при опроміненні мембран

тривалістю до 5 хв не відбувалося суттєвих змін ні  $\zeta$ -потенціалу поверхні мембран, ні їх продуктивності за водою, що свідчило про недостатній ступінь прищеплення акрилової кислоти до поверхні мембрани. Найбільш суттєві зміни цих характеристик спостерігалися при фотоопроміненні мембран в часовому інтервалі від 5 до 10 хв. Збільшення тривалості фотоопромінення мембран понад 10 хв також суттєво не змінювало значення  $\zeta$ -потенціалу поверхні поліамідних мембран та їх продуктивності за водою, що свідчило про незначний ступінь прищеплення ПАК. Отже оптимальним є час опромінення мембрани при фотоініціюванні в присутності бензофенону в інтервалі 5–10 хв.

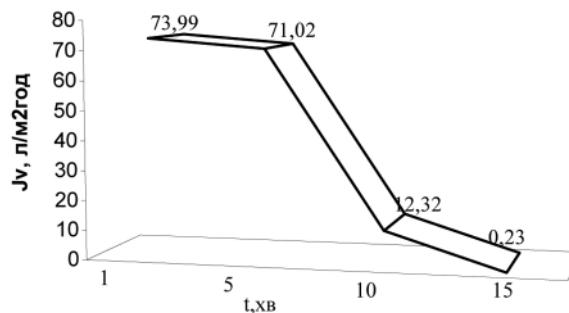


Рис. 2. Вплив часу опромінення на продуктивність мембрани

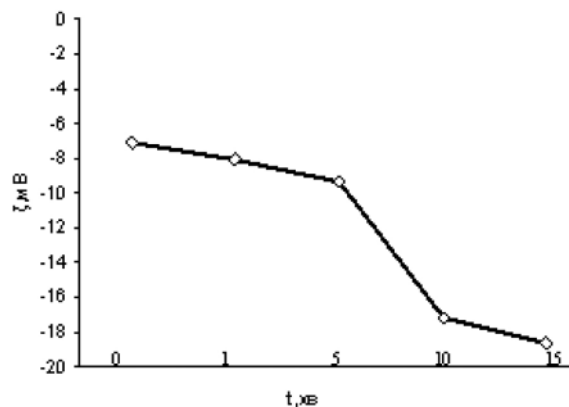


Рис. 3. Вплив часу опромінення на ZP мембрани

Селективність таких мембран із затримки йоногенних сполук при  $P = 0,25$  МПа збільшується

на 32,92 % по 0,1 М розчину NaCl та на 44,71 % по 0,01 М розчину CaCl<sub>2</sub> порівняно з їх початковими характеристиками.

Іще одним дуже важливим фактором впливу на ступінь прищеплення акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран є її концентрація в розчині (тривалість полімеризації 15 хв). Ступінь прищеплення акрилової кислоти до активованої поверхні поліамідних мембран визначали за зміною їх  $\zeta$ -потенціалу порівняно з немодифікованими мембранами.

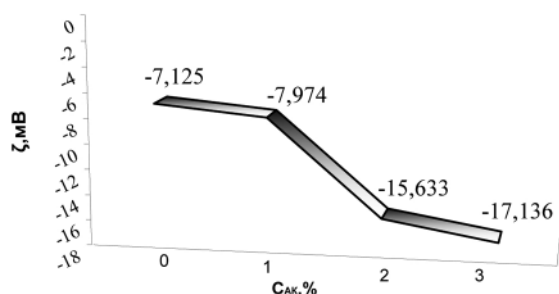


Рис. 4. Вплив концентрації кислоти на ZP мембрани

Як видно із рис. 4, негативне значення  $\zeta$ -потенціалу поверхні немодифікованої поліамідної мембрани зі збільшенням концентрації акрилової кислоти в розчині від 1 % до 3 % (при постійному часі полімеризації 15 хвилин) зростає від -7,125 мВ до -17,136 мВ, що свідчить про збільшення ступеня прищеплення акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран. Крім цього, підвищення концентрації акрилової кислоти в розчині з 2 до 3 % не призводить до суттєвого зростання ступеня прищеплення акрилової кислоти. Отже, при проведенні фотоініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран найвища ступінь її прищеплення до поверхні забезпечується при проведенні радикальної полімеризації з 2 %-го водного розчину протягом 15 хв.

Наявність поліакрилової кислоти на поверхні поліамідних мембран підвищує їх гідрофільність, надає негативного заряду поверхні, що збільшує селективність таких мембран стосовно йоногенних сполук і відкриває широкі перспективи для іммобілізації бактерицидних препаратів.

Для надання бактерицидних властивостей на поверхні хімічно модифікованих акриловою кислотою поліамідних мембран була проведена фізико-хімічна сорбція бактерицидного препарату ПГМГ-хлориду з його водних розчинів різної концентрації (1, 2 та 3 %) протягом 20 год. За зміною  $\zeta$ -потенціалу поліамідної мембрани було визначено, що сорбція ПГМГ-хлориду з його 2 % – 3 %-х розчинів веде до появи на її по-

верхні сталого значення  $\zeta$ -потенціалу 25 мВ (рис. 5).

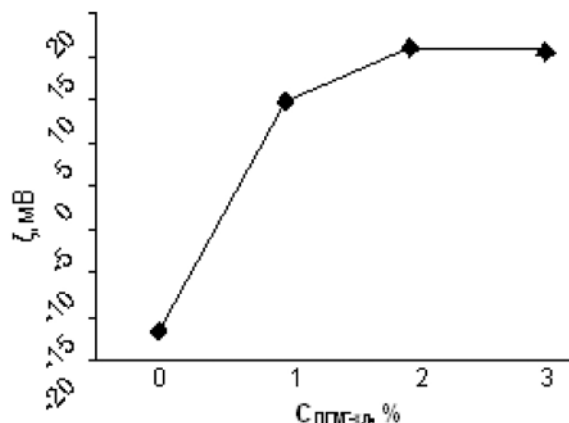


Рис. 5. Залежність  $\zeta$ -потенціалу мембрани, модифікованої акриловою кислотою, від концентрації розчину ПГМГ-хлориду

Бактерицидність таких хімічно модифікованих ПАК і ПГМГ-хлоридом поліамідних мембран щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* представлена в табл. 2.

Таблиця 2. Дослідження бактерицидної активності поліамідних мембран із прищепленою ПАК та іммобілізованим ПГМГ-хлоридом

Концентрація бактерициду ПГМГ у розчині, %	Тривалість сорбції, год	Бактерицидність, %
0	0	0
1	20	70
2	20	100
3	20	100

Отже, з цієї таблиці видно, що 2 %-на концентрація бактерицидного препарату ПГМГ-хлориду для його сорбції на хімічно модифікованих ПАК поліамідних мембранах протягом 20 год була достатньою для забезпечення поверхні мембран 100 %-ї бактерицидної активності щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli*, яка зберігається протягом 33 діб.

#### Модифікування поліамідних мембран катіонними біанкерними сполуками

Як свідчить аналіз літератури, адсорбція олігомерних біанкерних ПАР на гідрофобній поверхні мембран повинна, з одного боку, призводити до суттєвої гідрофілізації її поверхні, а, з іншого, – забезпечити специфічні функціональні властивості (заряд поверхні, бактерицидність) мембран [7]. Катіоноактивні біанкерні сполуки, якими модифікували поліамідні мембрани, є амфіфільними за своєю природою. Гідрофобним блоком слугує олігооксипропіленова складова проксанолу, а катіоноактивні кінцеві групи нада-

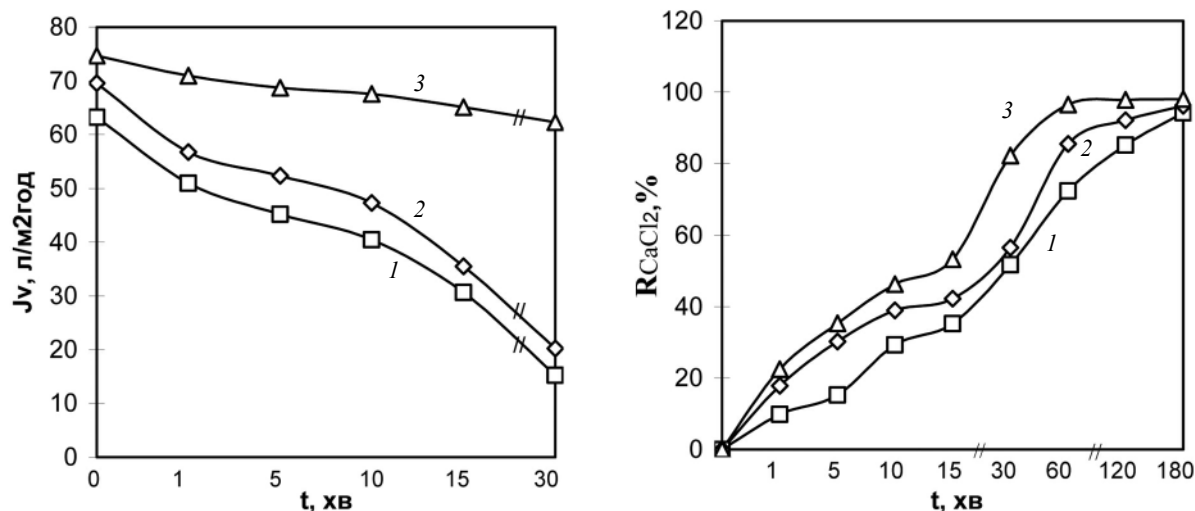


Рис. 6. Залежність продуктивності ( $J_v$ ) та селективності ( $R$ , %) ПА мембран від часу модифікування розчинами БАС різної концентрації відповідно: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1 %

ють їм гідрофільних властивостей. Наявність гідрофільних йонних центрів на обох кінцях гідрофобної складової і є суттєвою відмінністю від класичних ПАР.

Відомо, що адсорбція йоногенних сполук на поверхні та у порах мембрани зумовлює зменшення ефективного радіусу її пор, що, своєю чергою, призводить до падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану [8]. Таким чином, ступінь модифікування мембрани олігомерами можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після сорбції йоногенних сполук.

Нами проведена фізико-хімічна сорбція катіонної біанкерної сполуки K3000 на поверхні поліамідних мембран. Концентрацію розчинів БАС, з яких проводили сорбцію, змінювали в межах 0,1÷1 %. Тривалість сорбції від 1 хв до 3 год. Визначена продуктивність модифікованих мембран за водою та їх селективність за йонами  $Ca^{2+}$ .

Як видно з графіків на рис. 6, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани значно зменшується зі зростанням концентрації модифікувального розчину. Крім того, об'ємний потік крізь мембрану знижується, а крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим триваліший процес модифікування. Чим більша концентрація модифікувального розчину – бактерициду, тим швидше відбуваються процеси сорбційного насичення поверхні. Найсуттєвіші зміни водопроникності та селективності за йонами  $Ca^{2+}$  відбувалися при адсорбції на поліамідних мембранах БАС з їх 1 %-х розчинів. Збільшення селективності модифікованих мембран за йонами  $Ca^{2+}$  пояснюється електрохімічним механізмом затри-

мання йоногенних сполук на заряджених мембранах.

Вимірювання  $\zeta$ -потенціалу немодифікованих та модифікованих адсорбцією БАС із 1 %-го спиртового розчину K3000 протягом 3 год поліамідних мембран вказує на зміну негативного  $\zeta$ -потенціалу ( $-7,125$  мВ) немодифікованої мембрани до позитивного значення ( $5,256$  мВ) (рис. 7).

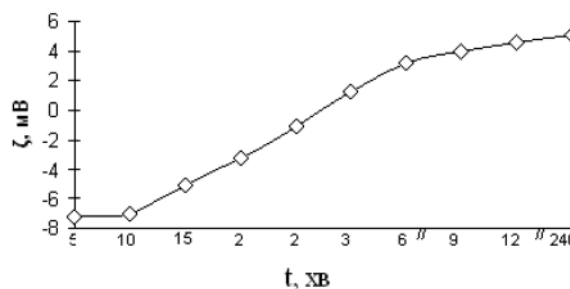


Рис. 7. Вплив часу поверхневої адсорбції K3000 на  $\zeta$ -потенціал мембрани

Також досліджено антибактеріальну дію мембран, поверхня яких модифікована адсорбцією біанкерних сполук. Ці мембрани виявили слабку антибактеріальну дію (95,9 %) щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli*, ніж мембрани, модифіковані ПГМГ-хлоридом.

### Висновки

У результаті проведених досліджень розроблено методику УФ-ініційованої прищепленої полімеризації акрилової кислоти до поверхні поліамідних мембран. Встановлено оптимальні параметри процесу полімеризації. Показано, що

хімічне прищеплення акрилової кислоти до поліамідних мембран підвищує негативний заряд їх поверхні і селективність таких мембран щодо йоногенних сполук. Проведено іммобілізацію бактерицидного препарату на поверхню поліамідних мембран, модифікованих ПАК. Встановлено оптимальні параметри фізико-хімічної сорбції. При модифікуванні поверхні поліамідних мембран шляхом фізико-хімічної сорбції катіоноактивних біанкерних сполук максимальна бакте-

рицидність одержаних мембран щодо грамнегативних бактерій *Escherichia coli* досягається при сорбції БАС з 1 %-го розчину протягом 3 год.

Таким чином, цілеспрямоване хімічне модифікування поверхні поліамідних мембран дає можливість підвищити їхню стійкість до біозабруднення і значно розширити сфери їх використання у технологічних процесах розділення і концентрування розчинів, що містять як йоногенні, так і нейоногенні сполуки.

- [1] Lindau J. Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes / J. Lindau // J. Membr. Sci. – 1999. – Vol. 160. – P. 65–76.
- [2] Jonsson A.-S. The Influence of Nonionic and Ionic Surfactants Hydrophobic and Hydrophilic ultrafiltration Membranes / A.-S. Jonsson, B. Jonsson // J. Membr. Sci. – 1991. – Vol. 56. – P. 49–76.
- [3] Jayakumar R. Graft Copolymerized Chitosan – Present Status and Applications / R. Jayakumar, M. Prabakaran, R. L. Reis, J. F. Mano // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 62. – P. 42–158.
- [4] Солодка Л. М. Розробка фазово-інверсійного методу формування ультрафільтраційних поліамідних мембран / Л. М. Солодка, А. Ф. Бурбан, Г. М. Будинкевич, Л. М. Момот // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2009. – Т. 92. – С. 36–41.
- [5] Cho J. Characterization of Clean and Natural Organic Matter (NOM) Fouled NF and UF Membranes, and Fouling Characterization / J. Cho, G. Amy // Desalination. – 1998. – Vol. 118, № 1–3. – P. 101–108.
- [6] Брык М. Т. Вода в полимерных мембранах / М. Т. Брык, И. Д. Атаманенко // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 5. – С. 198.
- [7] Клименко Н. С. Катионные бианкерные поверхностно-активные вещества на основе сегментированных олигоуретанов / Н. С. Клименко, Л. А. Павлюк, Н. В. Поляцкова, В. В. Шевченко // Композиційні полімерні матеріали. – 1999. – Т. 21, № 1. – С. 31–34.
- [8] Вакулюк П. В. Влияние модифицирования трековых мембран олигомерными бианкерными соединениями на их разделительные характеристики / П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан, М. Т. Брык, М. Г. Мchedlishvili // Крит. технол. мембраны. – 2003. – № 17. – С. 37–42.

*L. Solodka, A. Burban, G. Budinkevich, L. Momot*

## OBTAINING OF THE CHARGED BACTERICIDAL POLYAMIDE MEMBRANES

*The method of obtaining of the charged bactericidal polyamide membranes by the photoinitiated graft polymerization of acrylic acid on their surface and the adsorption of bactericidal preparations – the poly(hexamethylene guanidine chloride) and cationactive bianchor of surface-active substance was developed. The optimum conditions of acrylic acid grafting to the surface of polyamide membranes and immobilization of bactericidal preparations were established. Transport and bactericidal properties of the modified membranes are studied.*

**Keywords:** bacterial polyamide membranes, photoinitiated, adsorption, modifical.